

тем, что добавление  $\beta$ -ЦД к ПЭГ практически не сказывается на величинах теплот сорбции, однако приводит к резкому уменьшению исходных величин энтропий сорбции, непосредственно указывающих на локализацию молекул сорбатов во внутренней полости  $\beta$ -ЦД (*макроциклический эффект*). Напротив, при использовании в качестве матрицы глицерина, добавление  $\beta$ -ЦД приводит к значительному росту теплот и резкому уменьшению энтропий сорбции. Полученные бинарные сорбенты использованы для разделения большой группы структурных и пространственных изомеров производных адамантана. Предложен новый метод оценки размера молекул сорбатов, позволяющий прогнозировать возможность образования комплексов включения по типу "капсула" или "насест". Впервые получены значения констант устойчивости комплексов "производные адамантана- $\beta$ -ЦД", а также их энтальпийно-энтропийные характеристики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31672 мол\_а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").*

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА СОРБЕНТАХ С 2D- и 3D-ТИПАМИ СТРУКТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ**

*Яшкина Е.А., Базилин А.В., Светлов Д.А., Яшкин С.Н.*

Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Одной из актуальных проблем современной хроматографии является поиск и изучение свойств селективных сорбентов, чувствительных к особенностям молекулярного строения и функциональной принадлежности молекул различных сорбатов.

Наибольшими показателями структурной селективности характеризуются графитоподобные адсорбенты и их аналоги (2D-тип селективности), что позволяет успешно использовать небольшие микронасадочные колонки с графитированной термической сажей (ГТС) для эффективного разделения сложных смесей структурных и пространственных изомеров. В работе в условиях газо-адсорбционной хроматографии были успешно разделены смеси пространственных изомеров 3,5- и 2,5-*цис-/транс*-диметил-1-аминоадамантанов (3,5-диметил-1-аминоадамантан использу-

ется в качестве современного лекарственного средства *лемантин*). Отметим, что идентификация отдельных стерео-изомеров невозможна масс-спектрометрическим методом и поэтому нами был использован предложенный ранее способ, основанный на сопоставлении экспериментальных и рассчитанных молекулярно-статистическим методом величин адсорбционных констант Генри. Колонки с ГТС были также использованы для эффективного разделения гидроксипроизводных 1-(1'-адамантил)этиламина (лекарственный препарат *ремантадин*). Наряду с аминокислотными каркасными соединениями, в работе исследованы адсорбционно-хроматографические свойства большой группы аминокислотных бензола, циклогексана, азинов и *n*-алканов. В отличие от большинства дизамещенных производных бензола (ксилолы, дихлорбензолы и др.) поверхность ГТС характеризуется высокой селективностью в отношении структурных изомеров в ряду моно- и дизамещенных анилинов. В работе обсуждаются возможные причины увеличения селективности разделения в случае изомерных производных анилина, одной из которых является различие в электронном строении молекул. Нами получен большой набор данных молекулярно-статистических расчетов, которые могут быть использованы для нестандартной идентификации изученных соединений при их разделении на графитоподобных адсорбентах.

Применение молекул циклодекстринов (ЦД) в качестве эффективных селекторов позволяет значительно повысить степень разделения близких по свойствам соединений, включая энантиомеры. В основе селективного действия циклодекстринов лежит размерный эффект (3D-тип селективности). В работе исследовано хроматографическое поведение большой группы аминов циклического и каркасного строения на  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринсодержащих неподвижных фазах. В качестве растворителя для молекул ЦД использованы глицерин и полиэтиленгликоль. Показано, что наряду с макроциклическим эффектом большое влияние на параметры удерживания оказывает образование водородной связи между  $\text{NH}_2$ -(сорбат)...ОН-(сорбент) группами. Впервые определены константы устойчивости комплексов включения "циклический амин- $\beta$ -ЦД" и сделаны выводы о влиянии структуры сорбатов на их стабильность и возможность образования. Ведутся работы по оптимизации состава бинарного сорбента на основе глицерина и  $\beta$ -ЦД для разделения энантиомеров *ремантадина* и *гидроксиремантадина*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31672 мол\_а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Ис-*

*следование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОСПИРТОВ ПРИ 25 °С**

*Цыпенкова А.Ю., Григорьева Д.В., Самылкина О.Ф., Кольцова О.В.*

Чувашский государственный педагогический университет

428000, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 38

Данное исследование является продолжением изучения взаимодействия дикарбоновых кислот (ДКК) с алифатическими аминспиртами (АМС). Исходные вещества – дикарбоновые кислоты (ЩК, МК, ЯК) и аминспирты (МЭА, ДЭА, ТЭА), а также их соединения обладают физиологической активностью: ускоряют рост и развитие злаков, созревание фруктов, участвуют в окислительно-восстановительных процессах, в стимуляции белкового обмена и усилении активности ферментативных систем. Поэтому, исследование взаимодействия ДКК с АМС представляет значительный теоретический и практический интерес в плане поиска новых биогенных препаратов.

Взаимодействие дикарбоновых кислот с аминспиртами было изучено методами изотермической растворимости, изомольярных серий, молярных отношений, денси-, вязкости-, рефракто- и рН-метрии при 25°С.

Для опытов брали предварительно очищенные ДКК марки «х.ч.» и АМС квалификации «ч».

Химический анализ жидких и твердых фаз проводили на азот методом Кельдаля, содержание ДКК определяли потенциометрическим титрованием. Анализ проб начинали с определения содержания АМС. Затем рассчитывали объем кислоты (0,1 н. НСl) необходимый для нейтрализации найденного количества АМС. Перед титрованием ДКК к пробе добавляли рассчитанный объем соляной кислоты и титровали 0,1 н. раствором NaOH до pH 6,5–7,5 в зависимости от кислоты.

Методику определения ДКК отработывали на контрольных опытах.

В тройных системах ДКК – АМС – H<sub>2</sub>O при 25°С установлено образование новых соединений. Химическим и элементным анализами определен их мольный состав, в котором соотношения ДКК : АМС = 1:1 и 1 : 2.

Параллельно с растворимостью определяли плотность (d), показатель преломления (n), pH, сумму молей солей на 1000 молей воды (Σ) насыщенных равновесных растворов и строили их изотермы. Они изменяются в соответствии с характером диаграмм растворимости, подтвер-